



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103269870 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 28

(21) 申请号 201180057955. 5

(22) 申请日 2011. 11. 25

(30) 优先权数据

10306330. 1 2010. 12. 01 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 05. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/071075 2011. 11. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02012/072520 EN 2012. 06. 07

(71) 申请人 埃西勒国际通用光学公司

地址 法国沙朗通勒蓬

(72) 发明人 L·宋 Y·R·刘

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭立兵 林柏楠

(51) Int. Cl.

*B41M 7/00* (2006. 01)

*B41M 5/52* (2006. 01)

*B41M 5/00* (2006. 01)

*G02C 7/10* (2006. 01)

*C09D 101/14* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

### (54) 发明名称

通过热转移印刷着色光学膜的方法

### (57) 摘要

本发明涉及一种着色光学膜的方法, 包含:  
(a) 向光学膜上涂覆液体组合物, 所述液体组合物在水混溶性有机溶剂中包含: 1 份纤维素醋酸丁酯 (CAB), 0. 1-2 重量份的二环己基邻苯二甲酸酯, 0. 1-1 重量份的异氰酸酯基烷基三烷氧基硅烷, 和每摩尔异氰酸酯基烷基三烷氧基硅烷的可水解烷氧基至少 0. 5 摩尔, (b) 将所述涂覆的组合物送到干燥步骤以便在光学膜上形成图像接收 CAB 层, (c) 使用升华染料经热转移印刷机对干燥的图像接收 CAB 层进行印刷, (d) 将得到的印刷膜和图像接收 CAB 层送去热处理以便将印刷的升华染料从图像接受层转移到其下面的光学膜, 和 (e) 通过合适的溶剂去除图像接收 CAB 层。本发明还描述了通过该方法得到的有色光学膜, 包含该膜的光学制品, 和用于实现该方法的液体涂料组合物。

1. 一种着色光学膜的方法,其包含下述顺序步骤:
  - (a) 向光学膜上涂覆液体组合物,所述液体组合物在水混溶性有机溶剂中包含:
    - 1 份纤维素醋酸丁酯 (CAB),
    - 0.1-2 重量份、优选 0.15-1 重量份二环己基邻苯二甲酸酯,
    - 0.1-1 重量份、优选 0.15-0.8 重量份异氰酸酯基烷基三烷氧基硅烷,和
    - 每摩尔异氰酸酯基烷基三烷氧基硅烷中的可水解烷氧基至少 0.5 摩尔、优选 0.8-5 摩尔水,
  - (b) 将所述涂覆的组合物送到干燥步骤以便在光学膜上形成图像接收 CAB 层,
  - (c) 使用升华染料经热转移印刷机对干燥的图像接收 CAB 层进行印刷,
  - (d) 将得到的印刷膜和图像接收 CAB 层送去热处理以便将印刷的升华染料从图像接受层转移到其下面的光学膜,和
  - (e) 通过合适的溶剂去除图像接收 CAB 层。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中异氰酸酯基烷基三烷氧基硅烷是异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中步骤 (a) 的水可混溶性溶剂和步骤 (e) 中使用的溶剂独立地选自丙酮、甲乙酮、乙酸乙酯和四氢呋喃。
4. 根据权利要求 1 到 3 任一项所述的方法,其中光学膜是聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。
5. 根据权利要求 1 到 4 任一项所述的方法,其中干燥的图像接受层具有 1 微米到 50 微米的厚度。
6. 根据权利要求 1 到 5 任一项所述的方法,其中热处理包含将所得光学膜和经印刷的图像吸收层加热至包含在 130° C 到 170° C 范围的温度,持续包含在 1 到 3 小时、优选 90 到 150 分钟范围内的时间。
7. 根据权利要求 1 到 6 任一项所述的方法,其中在步骤 (c) 中使用的热转移印刷机是升华光印机。
8. 根据权利要求 1 到 7 任一项所述的方法,其中去除步骤 (e) 还包含超声处理。
9. 根据权利要求 1 到 8 任一项所述的方法,其中涂覆步骤 (a) 是旋涂步骤。
10. 根据权利要求 1 到 9 任一项所述的方法,其中在步骤 (a) 中涂覆的液体组合物具有包含在 2 到 20% 重量、优选在 3 到 15% 重量的总固含量。
10. 可根据权利要求 1-9 任一项所述的方法得到的有色光学膜。
11. 光学材料,包含粘附到它的至少一个表面的根据权利要求 10 所述有色光学膜。
12. 根据权利要求 11 所述的光学材料,其中所述的光学材料是眼用镜片。
13. 用于实现根据权利要求 1-9 任一项所述的方法的液体组合物,所述组合物在水可混溶性有机溶剂、优选丙酮中包含:
  - 1 份纤维素醋酸丁酯 (CAB),
  - 0.1-2 重量份、优选 0.15-1 重量份二环己基邻苯二甲酸酯,
  - 0.1-1 重量份、优选 0.15-0.8 重量份异氰酸酯基烷基三烷氧基硅烷、优选异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷,和
  - 每摩尔异氰酸酯基烷基三烷氧基硅烷的可水解烷氧基至少 0.5 摩尔、优选 0.8-5 摩尔水。

## 通过热转移印刷着色光学膜的方法

[0001] 本发明涉及一种包含热转移印刷步骤的着色光学膜的方法。本发明还涉及一种通过该方法得到的有色光学膜,包含这些有色光学膜的光学制品,例如眼用镜片,以及在本发明中可使用的用于形成可洗的图像接受层的液体涂料组合物。

[0002] 通过将任选使用底漆层和 / 或硬涂层覆盖的镜片基材浸没到热分散染料浴中直接着色有机玻璃眼用镜片是已知的。然而这样的直接染色法总是受到操作的影响。此外,容易着色的硬涂层通常具有较差的耐刮擦性能的问题,并且容易印刷的底漆具有导致剥离问题的基材粘附力较差的问题。

[0003] 另一种制备有色眼用镜片的方法是首先制备有色光学塑料膜,其随后可通过例如压敏粘合剂或热熔粘合剂粘附到未着色镜片基材。如果允许使用已知印刷方法和可用的印刷机例如基于光印机 (photoprinter) 的光热转移印刷法,这样的方法将会是特别令人关注的。事实上开发一种热转移印刷光学膜的方法将会允许在光学基材特别是眼用镜片上使用相当普通的印刷设备例如热转移印刷机产生任何接近于彩色的图案。

[0004] EP1683645 描述了一种着色光学镜片的方法,所述方法包含使用多孔油墨接受层涂覆光学镜片的基材,通过喷墨印刷将水性油墨施加到所述的油墨接受层上,加热带有印刷的油墨接受层的光学镜片以便将染料从所述层转移到其下面的基材,和然后去除油墨接受层。该方法包括向镜片喷墨印刷且因此需要专门的喷墨印刷机。

[0005] US5393725 描述一种热转移印刷法,其包含将优选纤维素酯树脂制备的图像接受层涂覆到塑料膜例如 PET 膜上,以及通过热转移印刷机 (索尼公司的 CVP-G500) 在所述的图像接受层上印刷图像。与 EP1683645 的油墨接受层不同,该图像接受层在印刷后没有被去除,并且包含成像升华染料。为了赋予所述图像接受层令人满意的机械强度,向图像接受层组合物中添加多官能交联剂 (Takenate D110N, 三羟甲基丙烷氨基甲酸酯与苯二甲基二异氰酸酯的加合物)。由于在印刷后没有去除的含染料的图像接受层导致它们较差的透明性,因此根据 US5393725 的方法得到的膜不能用作粘附到镜片上的光学膜。

[0006] US5834398 也描述了具有交联的图像接受层的升华热转移接受材料。至于 US5393725, 图像接受层是永久性层并且在热转移印刷后不会被去除,由于它们缺乏透明性,因此得到的印刷膜不适用于粘附到镜片基材上。

[0007] 本发明的目标是提供一种使用热转移法和印刷机的印刷光学膜的方法,所述的方法不产生现有技术中由于图像接受层的浊度导致的问题。

[0008] 作为本发明的基础的构思是在光学膜基材上临时涂覆图像接受层 (如以上在 EP1683645 中描述的), 和在升华染料热转移印刷后去除所述图像接受层和从图像接受层将至少一部分升华染料转移到其下面的光学膜基材的热处理步骤。在所述的第二热转移步骤后,至少一部分染料不再存在于图像接受层中。然后可以将该层从基材中去除,在其下面的光学膜基材中留下彩色图像或图案。去除图像接受层抑制了与透明性不足有关的任何问题。

[0009] 为了使用非侵入性溶剂容易地去除图像接受层,需要为其下面的透明光学膜基材找到合适的“固化”剂,其在第一热转移印刷步骤期间在热转移印刷机中会赋予图像接受层

足够的机械强度,且在第二热转移步骤中不会阻止在升华染料转移后洗去图像接受层。

[0010] 已经发现异氰酸酯基三烷氧基硅烷向临时性图像接受层提供了合适的耐机械性能和良好的可洗涤性能。

[0011] 本发明描述了一种着色光学膜的方法,其包含下述顺序步骤:

[0012] (a) 向光学膜上涂覆在水可混溶性有机溶剂中的液体组合物,其包含,

[0013] -1 份纤维素醋酸丁酯 (CAB),

[0014] -0.1-2 重量份,优选 0.15-1 重量份二环己基邻苯二甲酸酯,

[0015] -0.1-1 重量份,优选 0.15-0.8 重量份异氰酸酯基烷基三烷氧基硅烷,和

[0016] -每摩尔异氰酸酯基烷基三烷氧基硅烷中的可水解烷氧基至少 0.5 摩尔、优选 0.8-5 摩尔水,

[0017] (b) 将所述涂覆的组合物送到干燥步骤以便在光学膜上形成图像接受 CAB 层,

[0018] (c) 使用升华染料经热转移印刷机印刷干燥的图像接受 CAB 层,

[0019] (d) 将得到的印刷膜和图像接受 CAB 层送去热处理以便将印刷的升华染料从图像接受层转移到其下面的光学膜,和

[0020] (e) 通过合适的溶剂去除图像接受 CAB 层。

[0021] 在步骤 (a) 中涂覆到光学膜上的液体组合物必须是在溶剂中组分的透明溶液。在涂覆前必须去除可能的不溶的残留物。液体组合物的涂覆可以根据任意已知的涂覆方法进行。优选的涂覆方法是旋涂法。

[0022] 在图像接受层中纤维素醋酸丁酯通常用作升华热转移记录介质。纤维素醋酸丁酯的重均分子量有利地包含从 8000 到 15000,优选从 10000 到 70000。纤维素醋酸丁酯必须具有允许完全溶解到用于液体涂料组合物的水可混溶性溶剂中的酯化度。它的乙酰化程度例如可以从 2% 到 30%,和它的丁酸酯化度从 17% 到 60%。

[0023] 该纤维素醋酸丁酯是商业上例如从 Eastman Kodak 可得的,牌号为 CAB551-a01、CAB551-0.2、CAB551-0.2、CAB531-1、CAB-500-1、CAB-500-5、CAB-553-0.4、CAB-381-2、CAB-381-0.1、CAB-381-0、CAB-381-0.5BP、CAB-381-2、CAB-381-2BP、CAB-381-20、CAB381-20BP 和 CAB-171-15S。纤维素醋酸丁酯(例如 CAS No9004-36-8)也可由 Sigma-Aldrich 得到。

[0024] 为了增加热转移图像接受层的染料亲和力,在永久性图像接受层中使用二环己基邻苯二甲酸酯是已知的。该化合物可由例如 Osaka Organic Chem. Co., Ltd 购得。

[0025] 有利地异氰酸酯基烷基三烷氧基硅烷选自异氰酸酯基(C<sub>1-3</sub>烷基)三(C<sub>1-3</sub>烷氧基)硅烷,它仅具有从 1 到 3 个碳原子的低烷基和烷氧基。烷氧基优选是甲氧基和乙氧基。申请人使用异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷已得到优异的结果。液体涂料组合物的第三组分仅仅有一个异氰酸酯基和因此不会导致高度交联 CAB 层,由此允许在本发明方法终止时通过使用合适的溶剂容易地除去临时性图像接受层。然而,由于它的三个可水解烷氧基硅烷基团,其经历溶胶-凝胶反应(水解/缩合)。不希望受到任何理论的限制,认为在本发明方法的第一热转移步骤(印刷步骤(c))期间由该第三组分形成的三维 Si-O 网络赋予图像接受层充分的机械强度。

[0026] 步骤 (a) 和步骤 (e) 使用溶剂分别溶解液体涂料组合物的所有组分或者在热处理步骤 (d) 后溶解并消除图像接受层。

[0027] 如前所述,步骤(a)中的溶剂必须可以与水混溶。由于它们通常不溶解 CAB,尽管它们是水可混溶的,低级醇例如甲醇或乙醇不能单独用于步骤(a)。步骤(a)制备液体涂料组合中优选的溶剂选自丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯、和四氢呋喃。

[0028] 这些溶剂也可以有利地用在步骤(e)。然而图像接受层的去除也可以使用合适的与水不混溶的溶剂例如甲苯/乙醇混合物或二氯甲烷/异丙酯混合物实现。

[0029] 本领域技术人员当然会理解步骤(a)和(e)中的溶剂必须对将要印刷的光学膜是完全惰性的。即使溶剂部分溶胀其下面的光学膜也可能导致不希望的浑浊或在最终的有色膜中光学缺陷。

[0030] 任何已知的透明聚合物膜可以用作本发明的光学膜。

[0031] 优选的光学膜是聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,但使用三乙酸纤维素也可以。然后优选的溶剂是甲基乙基酮/乙醇混合物。

[0032] 在优选通过旋涂法涂覆液体涂料组合后,将带有涂覆层的光学膜送到干燥步骤以便蒸发溶剂、水和由异氰酸酯基烷基三烷氧基硅烷的水解/缩合反应得到低级醇。优选通过将涂覆的光学膜加热到包含从 80° C-120° C 范围的温度持续包含从 0.5 小时到 2 小时的时间来进行干燥。

[0033] 液体涂料组合有利地具有包含 2 到 20% 重量之间的总固含量,优选在 3 到 15% 重量,优选在步骤(a)中涂覆,其量足以产生厚度为 1 微米到 50 微米的干燥的图像接受层。

[0034] 干燥的涂覆光学膜然后可以直接通过任何常规的热转移印刷体系印刷,优选热转移升华光印机。

[0035] 本发明中使用的可升华的染料包括可升华分散染料,可油溶性染料和碱性染料,其在超过 60° C 可以升华。

[0036] 可升华染料的具体实例是:

[0037] C. I. 分散黄 1、3、8、9、16、41、54、60、77 和 116,

[0038] C. I. 分散红 1、4、6、11、15、17、55、59、60、73 和 83,

[0039] C. I. 分散蓝 3、14、19、26、56、60、64、72、99 和 108,

[0040] C. I. 溶剂黄 77 和 116,

[0041] C. I. 溶剂红 23、25 和 27,

[0042] C. I. 溶剂蓝 36、63、83 和 105。

[0043] 不同于描述于 US5393725 和 US5834398 中的现有技术印刷方法,本发明的方法包含其中在热转移印刷步骤(c)后将带有图像接受层的光学膜送至额外的加热步骤以便将印刷的升华染料从图像接受层转移到其下面的光学膜的步骤(d)。部分或全部染料可以被转移到光学膜上。在步骤(d)的热处理步骤后图像接受层并不必须耗尽染料。

[0044] 优选将步骤(c)得到的带有印刷的图像接受层的光学膜加热到包含在 130° C 到 170° C、优选 140° C 到 160° C 范围内的温度,持续包含在 1 到 3 小时、优选 90 到 150 分钟范围内的时间。温度越高、加热步骤越长,升华染料从图像接受层上转移到其下面的光学膜越多。

[0045] 在第二热转移步骤后,通过使用例如如上所述的溶剂将图像接受层从光学膜上去除。该洗涤步骤(e)可进一步包含超声处理。

[0046] 根据申请人最好的知识,得到的包含在光学膜本身中的和不在覆盖光学膜的图像

接受层中的升华染料的有色光学膜在之前还没有描述过并且因此也是本发明的主题。

[0047] 当然同样结论也适用于包含粘附到它的至少一个表面的这样的有色光学膜的任何光学制品。粘附可以是例如通过任何已知的压敏胶或者热熔胶得到,条件是该粘合剂不会显著降低得到的制品的透明度。

[0048] 所述的光学制品优选是镜片和甚至更优选眼用镜片。

[0049] 最后,本发明还描述了用于实现上述方法的在水可混溶性有机溶剂优选丙酮中的液体涂料组合物,其包含:

[0050] -1 份纤维素醋酸丁酯 (CAB),

[0051] -0.1-2 重量份,优选 0.15-1 重量份二环己基邻苯二甲酸酯,

[0052] -0.1-1 重量份,优选 0.15-0.8 重量份异氰酸酯基烷基三烷氧基硅烷,优选异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷和

[0053] -每摩尔异氰酸酯基烷基三烷氧基硅烷中的可水解烷氧基至少 0.5 摩尔,优选 0.8-5 摩尔水。

### 实施例

[0054] 将 1g 纤维素醋酸丁酯 (CAS-No. 9004-36-8, Sigma-Aldrich 产品号 180963 或 419052)、0.25g 二环己基邻苯二甲酸酯 (CAS-No. 84-61-7, Sigma-Aldrich 产品号 306150) 和从 0 到 0.75g IPTEOS 溶解到 12.5ml 含有足以水解 IPTEOS 的全部乙氧基的含水量的工业级丙酮中制备四种具有不同异丙基三乙氧基硅烷 (IPTEOS) 含量的液体涂料组合物 (配方 1 到 4)。

[0055] 然后将所述的配方 1 到 4 旋涂到 80 微米 PET 膜上至干燥层厚度 50 微米。

[0056] 干燥后,通过 Cannon Selphy CP760 光印机将涂覆有图像接受层的膜以棕色升华染料均匀地印刷。

[0057] 然后将印刷的样本送去在 150° C 下加热处理 2 小时。随后使用丙酮洗涤去除图像接受层。

[0058] 下表显示了在上述方法中不同阶段光学膜的如在 ISO13666:1998 中定义的透射值 (Tv),浊度值 (H) (均通过 Haze Guard XL-211plus meter 使用用于透射值的标准方法 ISO8930-3 (波长从 380nm 到 780nm) 和用于浊度值的 ASTM1003-00 测量),即:

[0059] (a) 液体涂料组合物 (配方 1 到 4) 的旋涂和干燥后,

[0060] (b) 使用 Cannon Selphy CP760 光印机印刷后,

[0061] (c) 在 150° C 热处理 2 小时后,

[0062] (d) 使用丙酮洗涤去除临时性染料接受层后。

[0063]

配方	IPTEOS/每 g CAB	(a)旋涂后		(b)印刷后		(c)热处理后		(d)洗涤后	
		Tv(%)	H	Tv(%)	H	Tv(%)	H	Tv(%)	H
1	-	93.9	15.0	44.8	2.2	43.9	26.0	58.1	0.89
2	0.25g	96.0	23.3	31.6	2.2	31.7	15.6	47.8	0.91
3	0.5g	95.5	2.1	19.0	1.9	18.8	25.8	23.6	0.69
4	0.75g	94.4	0.23	12.2	2.2	13.0	24.7	28.5	0.86

[0064] 没有任何 IPTEOS 下制备的图像接受层显示不充分的机械强度并且在印刷步骤中部分与其下面的 PET 膜分层。

[0065] 使用每克 CAB 0.25g, 0.5g 和 0.75g IPTEOS 制备的图像接受层显示对 PET 膜的良好粘附力且在光印机中在印刷步骤期间没有损坏。

[0066] 上表显示在液体涂料组合物中 IPTEOS 浓度的增加降低了最终红色 PET 膜的透射率, 例如增加色彩强度。